

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183348

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/78
C07D491/18
C08G 59/14
C08G 77/452

(21)Application number : 2001-380986

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 14.12.2001

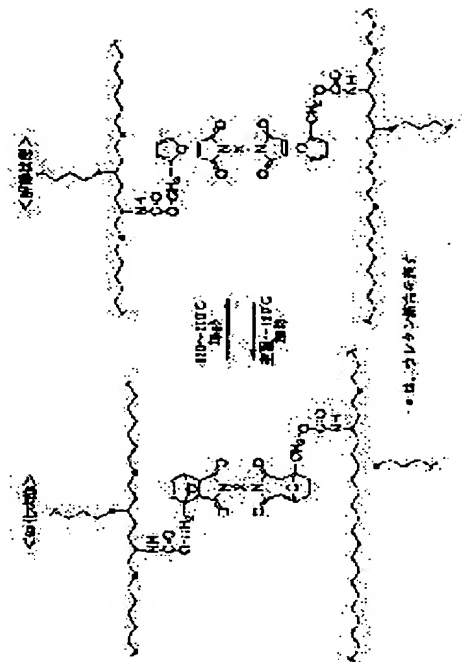
(72)Inventor : CHINO KEISUKE
ASHIURA MAKOTO

(54) CURABLE COMPOUND AND CURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable compound of high utility, of which a cured product is excellent in physical properties and can be decomposed safely (without generating a toxic gas in thermal decomposition) and easily, and a curable resin composition containing the compound.

SOLUTION: The curable compound has a Diels-Alder reaction addition part formed through Diels-Alder reaction from a conjugated diene structure and a dienophile structure, and a functional group selected from the group consisting of isocyanato groups, blocked isocyanate groups, alkoxysilyl groups and epoxy groups, that it can be cured by the functional group, and that the cured material can be decomposed (broken up) through dissociation of the Diels-Alder reaction addition part by heating the cured material formed through crosslinking of the functional group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183348

(P2003-183348A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 18/78		C 0 8 G 18/78	Z 4 C 0 5 0
C 0 7 D 491/18		C 0 7 D 491/18	4 J 0 3 4
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 J 0 3 5
77/452		77/452	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2001-380986(P2001-380986)

(22)出願日 平成13年12月14日(2001. 12. 14)

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市迫分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 芦浦 誠

神奈川県平塚市迫分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望裕 (外1名)

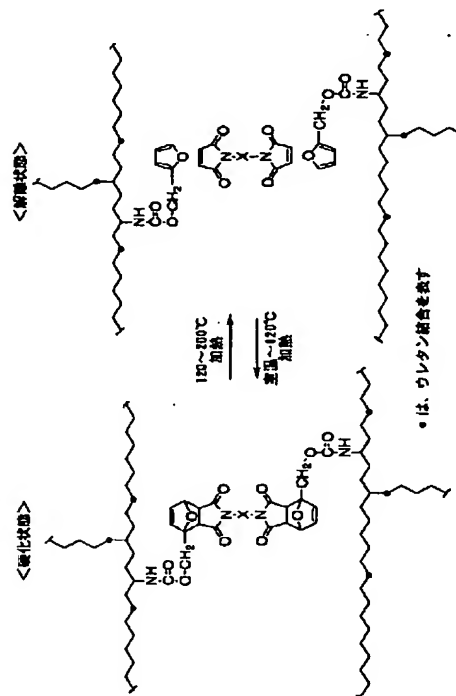
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】硬化後の分解（解体）が安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易にできる、硬化物性に優れ実用性の高い硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部と、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基とを有し；前記官能基により硬化することができ、前記官能基が架橋反応した硬化物を加熱することにより、前記ディールスアルダー反応付加部が解離し該硬化物を分解（解体）できることを特徴とする硬化性化合物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部と、

イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基とを有し；前記官能基により硬化することができ、

前記官能基が架橋反応した硬化物を加熱することにより、前記ディールスアルダー反応付加部が解離し該硬化物を分解（解体）できることを特徴とする硬化性化合物。

【請求項2】前記共役ジエン構造がフラン骨格であり、前記ジエノフィル構造がマレイミド骨格である、請求項1に記載の硬化性化合物。

【請求項3】前記官能基の一部を、前記ディールスアルダー反応付加部と反応させて得られる請求項1または2に記載の硬化性化合物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の硬化性化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物に関する。より詳しくは、安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易に分解（解体）できる、硬化物性に優れ実用性の高い硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境にやさしく、コストも低減できる点から、様々な分野でリサイクル性が要求されている。接着剤、シーラント、防水材、塗料、発泡体等に広く用いられる硬化性樹脂（例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等）もまた、それら樹脂の本来の特性を維持したまま液状化と硬化を繰り返すことができれば、該樹脂のリサイクルが可能となるだけでなく、一旦接着等させた部材同士の解体や、補強材等の取り外し等を容易に行うことができる。

【0003】接着剤、シーラント等に広く用いられているウレタン樹脂等は貯蔵安定性等に優れ一液で湿気硬化できる点で有用であるが、従来の硬化性ウレタン樹脂は、ポリエーテルポリオール系、ポリエステルポリオール系、ポリマーポリオール系等のポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより製造され、これらのウレタン結合は比較的安定であり、200℃超に加熱することにより、青酸等の有毒ガスを発生しながら分解することが知られている。そのため、従来は、解体作業の安全性、作業性等の観点から該樹脂により一旦接着等させた部材同士の解体等はほとんど行われていなかった。

【0004】また、接着剤、防水材等に広く用いられているエポキシ樹脂、シリコン樹脂等は貯蔵安定性、耐候性等に優れる点で有用であるが、エポキシ基の開裂（硬化）反応により生成する結合（例えば、1-アルキルアミノ-2-ヒドロキシエチル基等）、シロキサン結合等は200℃超の高温でなければ分解しないことが知られている。そのため、従来は、解体作業の安全性、作業性、設備投資等の観点から該樹脂により一旦接着等させた部材同士の解体等はほとんど行われていなかった。

10 【0005】一方、側鎖にフラン骨格を有する飽和縮合系樹脂（例えば、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等）がビスマレイミド存在下、100℃で架橋（ディールスアルダー反応）し、140℃で解架橋（レトロディールスアルダー反応）することが知られている（米国特許第3,435,003号明細書）。該技術は、飽和縮合系樹脂の官能基とフラン構造を有する化合物とを完全に（100モル％）反応させて基本骨格に該フラン構造を有する化合物を導入し、該フラン構造を有する化合物とマレイミド構造を有する化合物との反応率を調整

20 する熱可逆性ポリマーに関するものである。特にウレタンブレポリマーのイソシアネート基とフラン構造を有する化合物とを完全に（100モル％）反応させて導入し、該フラン構造を有する化合物の10～100％をマレイミド構造を有する化合物と反応させるため、該ブレポリマーの硬化反応はすべてディールスアルダー反応によるものであり、かつ、該反応による架橋結合も10％以上であり樹脂全体の架橋強度が弱くまた解離温度が極端に低く、実用性に乏しい。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、ディールスアルダー反応により形成されるディールスアルダー反応付加部を導入することにより、イソシアネート基等の前記官能基による硬化後の分解（解体）が安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易にできる、硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することを第1の目的とする。また、前記ディールスアルダー反応付加部を特定の比率で導入することにより、硬化物の架橋強度が強くまた分解温度が低く（硬化物性に優れた）、実用性の高い硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することを第2の目的とする。さらに、前記ディールスアルダー反応付加部の導入比率を調整することにより、用途等に応じた物性（性能）を有する硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供することを第3の目的とする。

【0007】

40 【課題を解決するための手段】本発明者は、硬化後の分解（解体）が安全かつ容易にできる、硬化性化合物について鋭意検討した結果、ディールスアルダー反応により形成されるディールスアルダー反応付加部を導入することにより、イソシアネート基等の前記官能基による硬化

後の分解（解体）が安全かつ容易にでき、実用性が高く、用途等に応じた物性（性能）を得られる硬化性化合物を見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、1）本発明は、共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部と、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基とを有し；前記官能基により硬化することができ、前記官能基が架橋反応した硬化物を加熱することにより、前記ディールスアルダー反応付加部が解離し該硬化物を分解（解体）できることを特徴とする硬化性化合物を提供する。これにより、本発明の第1および第2の目的を達成できる。

【0009】ここで、「硬化性化合物」は、低分子化合物でも高分子化合物（プレポリマー等）でもよく、「ディールスアルダー反応付加部」はこれらの化合物の骨格のいずれかに導入される（以下、ディールスアルダー反応付加部を導入する低分子化合物および高分子化合物を「基礎化合物」という。）。例えば、基礎化合物がプレポリマーの場合では、その主鎖または側鎖に導入できる。「ディールスアルダー反応付加部」とは、共役ジエン構造とジエノフィル構造とのディールスアルダー反応により形成される環構造を有する部位であって、イソシアネート基等の前記官能基により架橋が形成される温度では解離せず、または解離しても硬化反応には関与せず温度低下後にディールスアルダー反応付加構造が再び形成され、該官能基により架橋が形成される温度超かつ該官能基により形成される結合部位、あるいは該ディールスアルダー反応付加部を導入した基礎化合物の基本骨格が、分解または解離する温度未満で熱解離する部分をいう。また、本発明において「熱解離性部位」とは、ディールスアルダー反応付加部（環構造）を1以上有する部位（図1および図2参照）をいう。本発明の可逆的な熱解離は、一般的には熱可逆性の平衡反応であるディールスアルダー反応が低温においてディールスアルダー付加反応を、高温においては逆のレトロディールスアルダー反応をすることにより生起し、前記イソシアネート基等の前記官能基による熱解離をいうものではない。本発明においては、このようなディールスアルダー反応と、レトロディールスアルダー反応を利用することにより、ディールスアルダー反応付加部による架橋（環構造の構築）とディールスアルダー反応付加部による脱架橋（環構造の解離）を可逆的に繰り返す、硬化性化合物の硬化と軟化または流動化を実現している。

【0010】本発明の好ましい態様として以下の3態様が挙げられる。

①前記ディールスアルダー反応付加部が、前記基礎化合物（低分子化合物、高分子化合物（プレポリマー等））に導入した共役ジエン構造と；ポリジエノフィル化合物

のジエノフィル構造と；からなる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造は少なくとも1つ、ジエノフィル構造は少なくとも2つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができる。

②前記ディールスアルダー反応付加部が、前記基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；ポリ共役ジエン化合物の共役ジエン構造と；からなる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造は少なくとも2つ、ジエノフィル構造は少なくとも1つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができる。

③前記ディールスアルダー反応付加部が、前記基礎化合物に導入した共役ジエン構造と；前記基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；からなる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造は少なくとも1つ、ジエノフィル構造は少なくとも1つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができる。

【0011】また、前記共役ジエン構造がフラン骨格または前記ジエノフィル構造がマレイミド骨格であるのが好ましく、前記共役ジエン構造がフラン骨格であり、前記ジエノフィル構造がマレイミド骨格である硬化性化合物が特に好ましい態様の1つである。

【0012】また本発明は、前記官能基の一部を、前記ディールスアルダー反応付加部と反応させて得られる硬化性化合物であるのが好ましい。これにより、本発明の第1～3の目的を達成できる。

【0013】さらに2）本発明は、1）に記載の硬化性化合物を含有する硬化性樹脂組成物を提供する。これにより、本発明の第1～3の目的を達成できる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明は、共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部と、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基とを有し；前記官能基により硬化することができ、前記官能基が架橋反応した硬化物を加熱することにより、前記ディールスアルダー反応付加部が解離し該硬化物を分解（解体）できることを特徴とする硬化性化合物である。

【0015】本発明においては、レトロディールスアルダー反応を利用し脱架橋（環構造の解離）することにより硬化物を分解（解体）できる。また、分子内にイソシアネート基等の官能基を有することにより、湿気または硬化剤の存在下で硬化が可能となる。

【0016】本発明の硬化性化合物は、イソシアネート基等の官能基による架橋のほかに、共役ジエン構造とジエノフィル構造とがディールスアルダー反応し熱解離性

10

20

30

40

50

部位を形成することにより架橋できる。すなわち、本発明の硬化性化合物の例として、以下の態様が挙げられる。

1) ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入した共役ジエン構造と；ポリジエノフィル化合物のジエノフィル構造と；からなる硬化性化合物である。

2) ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；ポリ共役ジエン化合物の共役ジエン構造と；からなる硬化性化合物である。

3) ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入した共役ジエン構造と；基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；からなる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造とジエノフィル構造とが同じ基礎化合物に導入されていても、異なる基礎化合物に導入されていてもよい。

【0017】まず、ディールスアルダー反応付加部について説明する。本発明の「ディールスアルダー反応付加部」とは、共役ジエン構造とジエノフィル構造とのディ

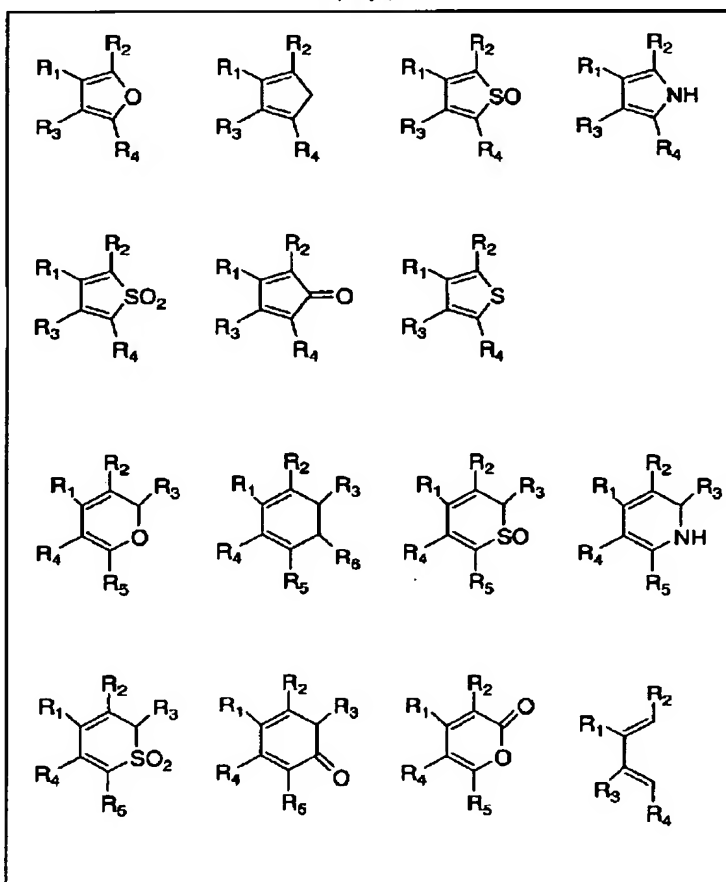
*ールスアルダー反応により形成される環構造を有する部位であって、イソシアネート基等の官能基により架橋が形成される温度では解離せず、または解離しても硬化反応には関与せず温度低下後にディールスアルダー反応付加構造が再び形成され、該官能基により架橋が形成される温度超かつ該官能基により形成される結合部位、あるいは該ディールスアルダー反応付加部を導入した基礎化合物の基本骨格が、分解または解離する温度未満で熱解離する部分をいう。

10 【0018】このようなディールスアルダー反応付加部を形成する共役ジエン構造は、特に限定されず、鎖状共役ジエン構造および環状共役ジエン構造を用いることができるが、熱等に対する安定性が優れるため、環状共役ジエン構造が好ましい。本発明に用いられる共役ジエン構造を第1表に列記する。

【0019】

【表1】

第1表



【0020】(第1表中、 $R^1 \sim R^6$ は、相互に無関係に水素原子、炭化水素基および低級アルコキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

ここで、炭化水素基は、低級(炭素数1~6)アルキル基または芳香族炭化水素基であり、具体的には、低級アルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基が挙げられ、芳香族

炭化水素基として、低級アルキル基または低級アルコキシル基で置換されてもよいフェニル基が挙げられる。低級アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基およびヘキシルオキシ基が挙げられる。なお、炭素数3以上の低級アルキル基および低級アルコキシル基は、各異性体（例えば、イソプロピル基等）を含む。共役ジエン構造は、上記したなかでも、ヘテロ原子を有するもの、特に後述するフラン骨格を有するものを好適に使用すること＊

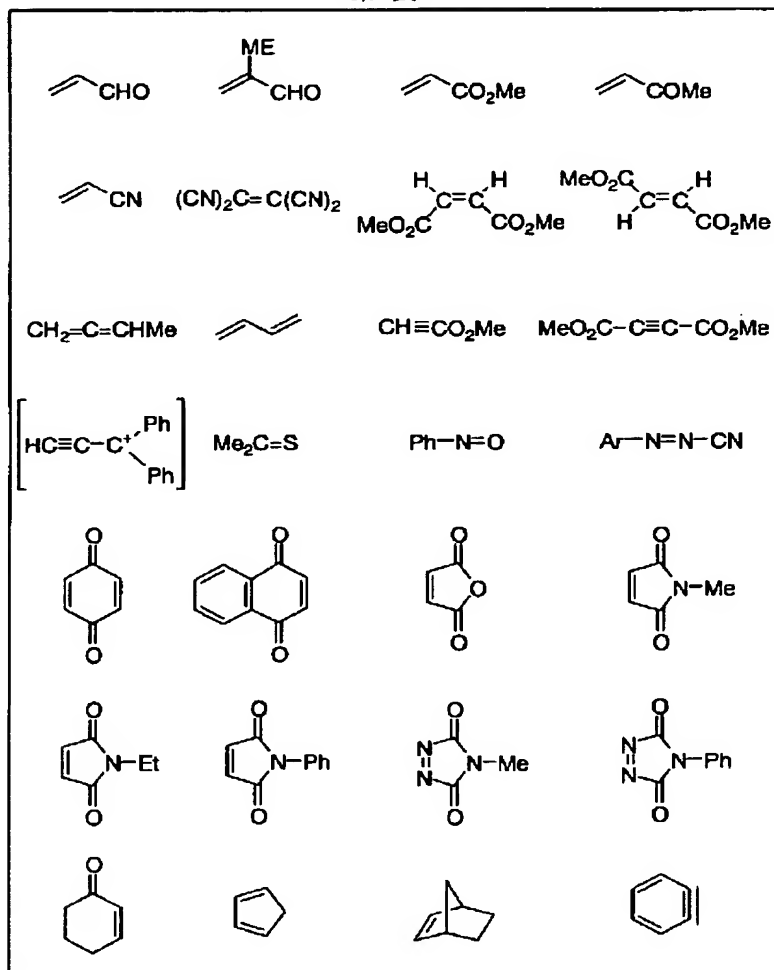
＊ができる。

【0021】本発明のディールスアルダー反応付加部を形成するジエノフィル構造は、上記共役ジエン構造と付加的に反応して環式化合物を与える不飽和化合物である。本発明に用いられるジエノフィル構造は、特に限定されない。本発明に用いられるジエノフィル構造を第2表に列記する。

【0022】

【表2】

第2表



【0023】本発明は、上記共役ジエン構造と上記ジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部を基礎化合物に導入した硬化性化合物であるが、下記1)～3)の3態様が挙げられる。第1態様は、ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入した共役ジエン構造と；ポリジエノフィル化合物のジエノフィル構造と；からなる。すなわち、基礎化合物に上記共役ジエン構造を導入し、2以上のジエノフィル構造を有するポリジエノフィル化合物と反応させて得られる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造は少なくとも1つ、ジエノフィル構

造は少なくとも2つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができ、イソシアネート基等が硬化した硬化物を分解（解体）できる。

【0024】第2態様は、ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；ポリ共役ジエン化合物の共役ジエン構造と；からなる。すなわち、基礎化合物に上記ジエノフィル構造を導入し、2以上の共役ジエン構造を有する共役ジエン化合物と反応させて得られる硬化性化合物である。ここで、共役ジエン構造は少なくとも2つ、ジエノフィル構造は少なくと

も1つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができ、イソシアネート基等が硬化した硬化物を分解（解体）できる。

【0025】第3態様は、ディールスアルダー反応付加部が、基礎化合物に導入した共役ジエン構造と；基礎化合物に導入したジエノフィル構造と；からなる。ここで、共役ジエン構造とジエノフィル構造とが同じ基礎化合物に導入されていても（両構造を有する硬化性化合物）、異なる基礎化合物（共役ジエン構造を有する硬化性化合物とジエノフィル構造を有する硬化性化合物との混合物）に導入されていてもよい。また、共役ジエン構造は少なくとも1つ、ジエノフィル構造は少なくとも1つ有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に、ディールスアルダー反応付加部による三次元架橋反応ができ、イソシアネート基等が硬化した硬化物を分解（解体）できる。

【0026】該ディールスアルダー反応付加部は実質的に、分子内に少なくともA個有すればよい。該ディールスアルダー反応付加部をA個持っていれば、硬化物を加熱することで該ディールスアルダー反応付加部が脱架橋反応し解離可能となる。ここで、「実質的に分子内に少なくともA個」とは、n個の硬化性化合物分子間で共有する1つの熱解離性部位に含まれるm個のディールスアルダー反応付加部を各分子間で均等に分配した値（ m/n ）の和がA個以上であることを意味する。具体的には、図1（上記第1態様）を参照して説明すると、1個の熱解離性部位により、本発明の硬化性化合物は2量体（ $n=2$ ）を形成している。該2量体の熱解離性部位は2個のディールスアルダー反応付加部（ $m=2$ ）を含むので、前記定義により1分子で考えると m/n は1となり、1分子内に1個のディールスアルダー反応付加部を有することになる。また、図2（上記第3態様）を参照して説明すると、1つの熱解離性部位により、本発明の硬化性化合物は2量体（ $n=2$ ）を形成している。該2量体の熱解離性部位は1個のディールスアルダー反応付加部（ $m=1$ ）を含むので、前記定義により1分子で考えると m/n は $1/2$ となり、1分子内に $1/2$ 個のディールスアルダー反応付加部を有することになる。なお、図2中、Bはヘテロ原子を含んでもよい二価の有機基である。

【0027】本発明においては、Aの値は、ディールスアルダー反応付加部の導入量（後述する封鎖率等）に依存するが、実質的に分子内に、 $1/3$ 個以上有することが必要であり、好ましくは、 $1/2$ 個以上、より好ましくは、1個以上である。 $1/3$ 個以上有すれば、異なる硬化性化合物間で相互に三次元架橋でき、また、イソシアネート基等による硬化後の分解（解体）が容易にできる。

【0028】本発明のディールスアルダー反応付加部

は、ディールスアルダー反応が熱可逆性の平衡反応であることを利用し、具体的にはディールスアルダー反応と、レトロディールスアルダー反応を利用することにより、架橋反応（ディールスアルダー反応付加部（環構造）の構築）と脱架橋反応（ディールスアルダー反応付加部（環構造）の解離）を繰り返し可能とする。またディールスアルダー反応付加部は、イソシアネート基等の官能基により架橋が形成される温度では解離せず、または解離しても硬化反応には関与せず温度低下後にディールスアルダー反応付加構造が再び形成され、該官能基により架橋が形成される温度超かつ該官能基により形成される結合部位、あるいは該ディールスアルダー反応付加部を導入した基礎化合物の基本骨格が、分解または解離する温度未満で熱解離する性質を有する。

【0029】したがって、共役ジエン構造（共役ジエン構造を有する化合物を含む。以下同様。）とジエノフィル構造（ジエノフィル構造を有する化合物を含む。以下同様。）を的確に選択し、ディールスアルダー反応とレトロディールスアルダー反応のエネルギー量を特定の範囲にすることによって、加熱解離時に毒ガスが発生しない安全な硬化性化合物の構築が可能となる。

【0030】次に熱解離性部位について説明する。本発明において「熱解離性部位」とは、上記した共役ジエン構造とジエノフィル構造との反応により得られるディールスアルダー反応付加部を1個以上有する複数分子間で共有する部位をいう。これによりイソシアネート等の官能基に由来する強い架橋構造（以下、「永久架橋」という場合がある。）と、これとは別の熱解離性の架橋構造を形成するため、架橋強度が強くまた分解温度が低く（硬化物性に優れた）、実用性の高い硬化性化合物が得られる。なお、ディールスアルダー反応付加部および熱解離性部位は、基礎化合物の骨格のいずれの位置に導入されてもよく、例えば、高分子化合物（プレポリマー等）の場合はポリマーの主鎖に導入されてもよく、または側鎖に導入されてもよい。導入のしやすさ、硬化物物性および熱解離性の観点から、主鎖の末端にあるのが好ましい。

【0031】本発明の硬化性化合物は、ディールスアルダー反応付加部を含む熱解離性部位とともに、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基を分子内に少なくとも1つ有する。これらの基は分子末端にあるのが好ましい。これらの官能基を少なくとも1つ有することにより、硬化反応（永久架橋）が可能となる。なお、これらの基を2以上有する場合は同種であっても異種であってもよい。

【0032】ここで、ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基が保護基でブロックされ、例えば熱または湿気により容易にブロックが外れてイソシアネート基を発生しうる基をいい、例えばアルコール類、フェノ

ール類、オキシム類、トリアゾール類、カプロラクタム類等のブロック剤等でブロックしたイソシアネート基が好ましく挙げられる。

【0033】アルコール類の好ましい例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサノール、ラウリルアルコール、 α -ブタノール、シクロヘキサノール等を挙げることができる。フェノール類の好ましい例としては、キシレノール、ナフトール、4-メチル-2, 6-ジ- α -ブチルフェノール等を挙げることができる。オキシム類の好ましい例としては、2, 6-ジメチル-4-ヘブタノンオキシム、メチルエチルケトオキシム、2-ヘブタノンオキシム等が挙げられる。その他、3, 5-ジメチルピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール等を好適に用いることができる。これらのなかでも、ブロック剤としてはメタノール、キシレノールが好ましい。

【0034】本発明の硬化性化合物は、これらの基を有する低分子化合物、熱硬化性樹脂または湿気硬化性樹脂あるいはこれらのブレポリマーであれば特に限定されず、硬化物の物性（接着強度等）および取扱い性の観点からウレタンブレポリマー、エポキシ樹脂、シラン化合物およびこれらの変性ポリマーが好適である。また、高分子化合物の場合のその数平均分子量も特に限定されないが、取扱い性等の観点から室温で液状であるのが好ましい。さらに、このような低分子化合物および樹脂は1種または2種以上を混合して用いることもできる。

【0035】ウレタンブレポリマーは、通常用いられるブレポリマーを用いることができ、該ブレポリマーの製造に用いられるポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオールおよびこれらの混合ポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルメタン等の2価アルコール；グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 2, 5-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール；エチレンジアミン、芳香族ジアミン等のジアミン類；ソルビトール等の糖類の1種または2種以上と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルケンオキサイドの1種または2種以上とを付加して得られるポリオール等を挙げることができる。

【0036】ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、その他の低分子ポリオールの1種または2種以上と、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、

スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸その他の低分子カルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合体；プロピオンラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等の開環重合体が挙げられる。

【0037】その他のポリオールとしては、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加されたポリブタジエンポリオール、アクリルポリオールおよびエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール等の低分子ポリオール等が挙げられる。

【0038】ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を2個以上を有する化合物であれば特に限定されず、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート（2, 4-TDI）、2, 6-トリレンジイソシアネート（2, 6-TDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4, 4'-MDI）、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（2, 4'-MDI）、*p*-フェレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ノルボルナジイソシアネートメチル（NBDI）等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、 H_{12} -XDI（水添XDI）、 H_{12} -MDI（水添MDI）等の脂環式ポリイソシアネート；上記各ポリイソシアネートのカルボジイミド変性ポリイソシアネート、またはこれらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート等が挙げられる。また、立体障害の大きなイソシアネート基を少なくとも1個有するイソシアネート化合物を用いることもできる。具体的には、三井サイテック社製のTMI（モノイソシアネート化合物）、TMXDI（ジイソシアネート化合物）、サイセン（トリイソシアネート化合物）等が好ましく挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を併用することもできる。

【0039】このなかでも、ポリプロピレングリコールとTDIおよび／またはMDIとから得られるウレタンブレポリマーが、入手の容易さおよび硬化物の性質（性能）のバランスが良好であることから好ましい。

【0040】ウレタンブレポリマーの製造に際し、その原料量比は、該ポリオールの水酸基に対する該ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比（NCO/OH比）が1.4～3.0であり、1.7～2.5となる量比とするのが好ましい。この範囲であればポリイソシアネート化合物の残存による発泡、分子鎖延長に起因するウレタンブレポリマーの粘度が増加することなく、硬化物の物性が良好となる。

【0041】ウレタンプレポリマーの製造条件は、特に限定されず、通常のウレタンプレポリマーの製造条件を挙げることができる。すなわち、反応温度を50～100℃程度とし、常圧下で反応させることができる。また、有機スズ化合物、有機ビスマス化合物等のウレタン化触媒を用いることもできる。

【0042】ブロックイソシアネート基を有するプレポリマーは、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基を上記のブロック剤等で保護したものをを用いることができる。本発明においてはブロック率は特に限定されず、用途、硬化物の物性等に応じてイソシアネート基をすべて保護してもよく、またイソシアネート基の一部を保護してもよい。ブロック化の反応条件は特に限定されず、前記ウレタンプレポリマーの合成条件を用いることができる。

【0043】エポキシ樹脂は、特に限定されず、具体的には、エポキシ樹脂を用いることができる。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールA、ピロカテコール、レソルシノール、クレゾールノボラック、テトラプロモビスフェノールA、トリヒドロキシビフェニル、ビスレソルシノール、ビスフェノールヘキサフルオロアセトン、テトラメチルビスフェノールF、ビキシレノール等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型；グリセリン、ネオペンチルグリール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコールとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル型；p-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルエステル型；フタル酸、メチルフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸等のポリカルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル型；アミノフェノール、アミノアルキルフェノール等から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエーテル型；アミノ安息香酸から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエステル型；アニリン、トルイジン、トリブロムアニリン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等から誘導されるグリシジルアミン型；さらにエポキシ化ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート等；ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニル

グリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド等のモノエポキシ化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を用いることができる。この場合の混合比は、用途、貯蔵安定性、低温貯蔵性および硬化物の物性等に応じて任意の混合比とすることができる。

【0044】このなかでも、ビスフェノールAグリシジルエーテルとフルフリルアミン、フルフリルアルコール、フェノールマレイミドまたはアニリンマレイミドとを一部反応させたエポキシ樹脂が好ましい。該プレポリマーの製造条件は特に限定されず、通常用いられる条件で製造できる。例えば、120℃以下の温度下、常圧で攪拌することにより製造できる。

【0045】シラン化合物は、特に限定されず、具体的には、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン化合物；γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートエチルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートエチルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートエチルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン化合物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン化合物；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン化合物；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等のビニル基含有シラン化合物；γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタク

リロキシプロビルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン等のメタクリロキシ基含有シラン化合物；γ-クロロプロビルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン化合物等の1種以上と；フルフリルアルコール、フルフリルアミン等の1種以上と；の反応物およびブレポリマーが挙げられる。製造は、通常用いられている反応条件、方法で行うことができる。

【0046】変性ポリマーは、特に限定されず、例えば、アルコキシシリル基変性（ブロック）ウレタンブレポリマー、エポキシ変性（ブロック）ウレタンブレポリマー、イソシアネート変性エポキシブレポリマー、アルコキシシリル基変性エポキシブレポリマー、イソシアネート変性シラン化合物、アルコキシシリル基変性シラン化合物等が挙げられる。

【0047】アルコキシシリル基変性（ブロック）ウレタンブレポリマー、エポキシ変性（ブロック）ウレタンブレポリマーは、例えば、ウレタンブレポリマーの原料に、アルコキシシリル基含有ポリオール、エポキシ含有ポリオール等を用いて、通常の条件で製造できるし、ウレタンブレポリマーにこれらの基を有する化合物をグラフトさせても製造できる。また、イソシアネート変性エポキシブレポリマー、アルコキシシリル基変性エポキシブレポリマー、イソシアネート変性シラン化合物およびアルコキシシリル基変性シラン化合物も同様に製造できる。

【0048】本発明の硬化性化合物は、前記ディールスアルダー反応付加部を含む熱解離性部位とともに、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基を分子内に有する化合物であるが、これらの官能基の他に、酸無水物基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1つの基をさらに分子内に有することでもできる。イソシアネート基等と反応し架橋できる基をさらに有すれば架橋密度が向上し硬化物の物性に優れる。

【0049】ここで潜在性アミノ基とは、アミノ基が保護基でブロックされ、例えば水分や熱により容易にブロックが外れてアミノ基を発生しうる基をいい、例えば脂肪族ポリアミンとケトンとの反応物であるケチミン；n-ヘキシルアミン、モノエチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、トリエチルアミン、アニリン等のアミンと三フッ化ホウ素との化合物である三フッ化ホウ素-アミン錯体；ジシアンジアミドまたはo-トリルビグアニド、α-2, 5-ジメチルビグアニド、α, ω-ジフェニルビグアニド、5-ヒドロキシナフチル-1-ビグアニド等のジシアンジアミドの誘導体；コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、

サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド等の酸ヒドラジド；ジアミノマレオニトリルまたはその誘導体；ジアリルメラミン等のメラミンの誘導体；カルボン酸エステルとジメチルヒドラジンとエポキシ化合物により合成されるアミンイミド類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペリジン等のジアミンと安息香酸、フタル酸、アジピン酸、セバチン酸等のジカルボン酸との塩、2, 4, 4'-トリメチル-2, 4, 7-トリヒドロキシフラバン等のポリアミンとN, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン等のポリヒドロキシフェノールとの塩、ポリアミンのフェニルホスホン酸塩、ポリアミンのフェニルリン酸塩；スルホン酸と第一アルコールとのエステル化合物、リン酸のモノエステルもしくはジエステルまたはその混合物、スルホン酸とエポキシ化合物との付加反応によるエステル化合物が挙げられる。また、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の紫外線硬化剤も挙げられる。

【0050】本発明の硬化性化合物は、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基とディールスアルダー反応付加部を別個独立に基礎化合物に導入してもよいが、イソシアネート基等の官能基の一部を、ディールスアルダー反応付加部と反応させて導入するのが好ましい。この場合、イソシアネート基等の官能基をまず導入しておき、その20～80モル%（分子内にさらに酸無水物基、水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基等を有する場合はこれらの基の含量を含む官能基量を基準とする）を、ディールスアルダー反応付加部（共役ジエン構造を有する化合物、ジエノフィル構造を有する化合物を含む）の、官能基と反応し得る置換基と反応させ封鎖して得られるのが好ましい。

【0051】封鎖率は用途等に応じた物性（性能）を満たすため任意の比率に調整できるが、好ましくは30～70モル%、特に好ましくは40～60モル%である。ここで、封鎖率が官能基の20～80モル%とは、分子内に有する官能基全量（分子内にさらに前記した酸無水物基、水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基等を有する場合はこれらの基の含量を含む）を100モルとしたときの20～80モルを置換基と反応させてディールスアルダー反応付加部を導入することという。この範囲であれば、ディールスアルダー反応付加部により封鎖されていない官能基による架橋（永久架橋）が形成されることにより硬化物の架橋強度が強く、また、熱解離性部位は容易に解離するため分解温度が低く、架橋強度と低温分解性を兼ね備える実用性の高い硬化性化合物となる。

【0052】封鎖は、該官能基と、該ディールスアルダー反応付加部（共役ジエン構造を有する化合物、ジエノフィル構造を有する化合物を含む）に含む少なくとも1

10

20

30

40

50

つの活性水素を有する基との反応により行うことができる。例えば、イソシアネート基とは付加反応、アルコキシシリル基とは脱アルコール反応、エポキシ基とはエポキシ開裂反応（付加反応）等により封鎖でき、これらの場合の封鎖条件は通常用いられる条件で行うことができる。

【0053】本発明の硬化性化合物の架橋、脱架橋（熱解離）反応について、図1～図3を参照して説明する。図1は分子内に熱解離性部位を1個（ディールスアルダー反応付加部は分子内に実質的に1個）、イソシアネート基を3個有するウレタンプレポリマー、図2は分子内に熱解離性部位を1個（ディールスアルダー反応付加部は分子内に実質的に1/2個）、イソシアネート基を3個有するウレタンプレポリマーを示した図である。図3は、図1に示した、ディールスアルダー反応付加部を分子内に実質的に1個有するプレポリマーの硬化状態と解離状態を示した図である。図1に示した、ディールスアルダー反応付加部を分子内に実質的に1個有するプレポリマーは、3個のイソシアネート基により湿気硬化（永久架橋）し、図3に示す硬化状態のウレタンポリマーとなる。なお、共役ジエン構造をフラン骨格で、ジエノフィル構造をマレイミド骨格で示した。

【0054】該硬化状態のウレタンポリマーを120～200℃に加熱すると、熱解離性部位の2つのディールスアルダー反応付加部がレトロディールスアルダー反応を起こし、共役ジエン構造（フラン骨格）とジエノフィル構造（マレイミド骨格）を有する化合物に解離する（図3の解離状態）。すなわち、ウレタン結合で架橋している部位（永久架橋、図3中「●」で示した結合）は解離しないが、別個独立に架橋していた熱解離性部位が加熱により脱架橋し、容易に分解（解体）できる。なお、永久架橋は通常の条件で、湿気または硬化剤の存在下硬化できる。

【0055】本出願人は、ディールスアルダー反応付加部を有し、温度変化により架橋構造の形成と崩壊を可逆的に起こすことができ、耐熱性に優れ、コールドフロー性が低く、リサイクル容易なエラストマーに関する技術を報告している（特開2000-1529号）。しかし、該技術は、高分子量化したエラストマーにディールスアルダー反応付加部を導入して可逆的に固化・流動化できる技術であるのに対し、本発明はディールスアルダー反応による付加部とイソシアネート基等による架橋部とを有する化合物またはオリゴマーを提供して、架橋部位で架橋させ、ディールスアルダー反応付加部で熱解離させる技術である。すなわち、本発明はディールスアルダー反応付加部以外の官能基で硬化させてディールスアルダー反応付加部で熱解離させる、本発明の硬化性化合物自体が硬化および熱解離するものである。

【0056】本発明の硬化性化合物の製造は、上記第1態様～第3態様により異なるが、まず、イソシアネート

基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される官能基を分子内に少なくとも1つ有する化合物を上記記載の公知の方法等により製造する。次に、基礎化合物に共役ジエン構造および／またはジエノフィル構造を導入する。該方法としては、1）共役ジエン構造を有する化合物とジエノフィル構造を有する化合物とを通常のディールスアルダー反応に用いられる条件（例えば、常圧下、室温～120℃で攪拌）で付加反応させた熱解離性部位を、該基礎化合物と反応させる方法、2）該基礎化合物に、共役ジエン構造を有する化合物を反応させ、続いてジエノフィル構造を有する化合物を通常のディールスアルダー反応に用いられる条件で反応させる方法、3）該基礎化合物に、ジエノフィル構造を有する化合物を反応させ、続いて共役ジエン構造を有する化合物を通常のディールスアルダー反応に用いられる条件で反応させる方法等が挙げられる。これらの方法により同一分子内に共役ジエン構造およびジエノフィル構造を導入することもできる。

【0057】具体的には、第1態様の硬化性化合物は、上記の方法によりイソシアネート基等の官能基を有する基礎化合物を製造し、次に共役ジエン構造を該基礎化合物に導入して、ジエノフィル構造を有する化合物を該共役ジエン変性基礎化合物とディールスアルダー反応させて得られる。第2態様の硬化性化合物は、上記の方法によりイソシアネート基等の官能基を有する基礎化合物を製造し、次にジエノフィル構造を該基礎化合物に導入して、共役ジエン構造を有する化合物を該ジエノフィル変性基礎化合物とディールスアルダー反応させて得られる。第3態様の硬化性化合物は、上記の方法によりイソシアネート基等の官能基を有する基礎化合物を製造し、次に共役ジエン構造を該基礎化合物の一方に導入し、該基礎化合物の他方にジエノフィル構造を導入して、両基礎化合物をディールスアルダー反応させて得られる。または、官能基を有する基礎化合物を製造し、次に共役ジエン構造およびジエノフィル構造を同一基礎化合物に導入して、異なる基礎化合物間でディールスアルダー反応させてもよい。上記の各反応条件は、通常用いられる条件でよい。

【0058】本発明の硬化性化合物は、その基本骨格等にディールスアルダー反応により形成される熱解離性部位を導入することにより、イソシアネート基等の官能基による硬化後の分解（解体）が安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易にでき、さらに硬化物の架橋強度が強くまた分解温度が低く、実用性の高い硬化性化合物である。

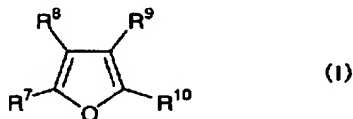
【0059】なお、本発明では、ディールスアルダー反応付加部を有する硬化性化合物であるが、必要に応じて、例えば、第1態様では共役ジエン構造を有する基礎化合物と、ポリジエノフィル化合物との組成物としてもよい。同様に第2および第3態様においても組成物とし

て用いることができる。

【0060】共役ジエン構造とジエノフィル構造からディールスアルダー反応によって形成されるディールスアルダー反応付加部を含有する硬化性化合物について説明したが、本発明では、該ディールスアルダー反応付加部は、フラン骨格とマレイミド骨格から形成されるのが特に好ましい態様の1つである。これらの骨格は、入手が比較的容易であり構造が化学的に安定で、特にディールスアルダー反応の可逆的な繰返し（架橋、解離）性に優れる。

【0061】フラン骨格は、特に限定されず、例えば、下記一般式（1）に示す骨格が挙げられる。

【化1】



（ $R^7 \sim R^{10}$ は、相互に無関係に水素原子、炭化水素基および低級アルコキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ のいずれかで基礎化合物の骨格あるいは他のフラン骨格と結合している。）

炭化水素基および低級アルコキシル基としては、 $R^1 \sim R^6$ で述べたのと同様である。

【0062】置換基 $R^7 \sim R^{10}$ は、低級アルキル基および低級アルコキシル基の電子供与性置換基、フェニル基等の芳香族共役系置換基または水素原子が後述するマレイミドを有する化合物とのディールスアルダー反応が進行しやすい観点から好ましく、該反応性、入手のしやすさおよびディールスアルダー反応付加部の解離温度等の観点から水素原子が特に好ましい。

【0063】本発明の第1および第3態様においては、イソシアネート基等の官能基とディールスアルダー反応付加部を分子内に有すれば、該官能基および該ディールスアルダー反応付加部を、それぞれ独立に基礎化合物の基本骨格に導入してもよく、また、上記のように該ディールスアルダー反応付加部が該官能基と反応し得る置換基を有し、該置換基と該官能基とを反応させて基礎化合物に導入してもよい。ディールスアルダー反応付加部の導入のしやすさ、導入比率の調整のしやすさ等の観点から、該ディールスアルダー反応付加部が該官能基と反応し得る置換基を有し、該置換基と該官能基とを反応させてポリマーに導入するのが好ましい。

【0064】この場合のフラン骨格を有する化合物としては、前記一般式（1）において、 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは後述するイソシアネート基等の官能基と反応し得る置換基を有する低級アルキル基、フェニル基またはこれらの置換体等であるのが好ましい。これらの置換基は、前記一般式（1）の $R^7 \sim R^{10}$ のうちいずれか1つに有すればよく、前記一般式（1）のフラン骨格にお

ける置換位置は特に限定されず、2位（ R^7 または R^{10} ）でも3位（ R^8 または R^9 ）でもよい。ディールスアルダー反応の立体障害による反応性の低下および入手のしやすさ等の観点から2位（ R^7 または R^{10} ）が好ましい。

【0065】イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基と反応し得る置換基は、一般に少なくとも1つの活性水素を持つものが好ましい。例えば、水酸基、アミノ基（窒素原子の1置換体を含む）、メルカプト基、カルボキシル基等が挙げられる。また、活性水素を持たないものとしては、例えば、酸無水物基、潜在性アミノ基等が挙げられる。具体的には、ヒドロキシメチレン基、アミノメチレン基、メチルアミノメチレン基、ヒドロキシエチル基、アミノエチル基、メチルアミノエチル基等である。潜在性アミノ基は上記したもの挙げられる。このような、官能基と反応し得る置換基を持つフラン骨格を有する化合物は、具体的には、フルフラール、フルフリルアミン、フルフリルアミンのブロック体等が挙げられ、フルフラール、フルフリルアミンが好ましい。

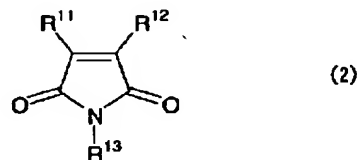
【0066】本発明の第2態様においては、上記のフラン骨格が2つ以上有するポリフランが必要である。ポリフランに含まれるフラン骨格は、前記一般式（1）において、 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは他の共役ジエン（フラン骨格）と結合する置換基 Y を有する低級アルキル基、フェニル基またはこれらの置換体等であるのが好ましい。これらの置換基は、前記一般式（1）の $R^7 \sim R^{10}$ のうちいずれか1つに有すればよく、前記一般式

（1）のフラン骨格における置換位置は特に限定されず、2位（ R^7 または R^{10} ）でも3位（ R^8 または R^9 ）でもよい。ディールスアルダー反応の立体障害による反応性の低下および入手のしやすさ等の観点から2位（ R^7 または R^{10} ）が好ましい。2つ以上有するフラン骨格は、同一であっても、異なってもよい。

【0067】置換基 Y は、特に限定されない。ポリフランは、例えば、エチレンビスフラン、ジフェニルビスフラン、ジフェニルメタンビスフラン、イソブチルトリフラン、ネオペンチルトetraフランが挙げられ、反応性および入手のしやすさ等の観点から、これらのビスフランおよびトリフランであるのが好ましい。

【0068】マレイミド骨格は、特に限定されず、例えば、下記一般式（2）に示す骨格が挙げられる。

【化2】



（式中、 R^{11} および R^{12} は、相互に無関係に水素原子、

21

炭化水素基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい、 R^{13} はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。))

R^{11} および R^{12} の炭化水素基は、 $R^1 \sim R^6$ で述べたのと同様である。ハロゲン原子は、F、Cl、BrおよびIが挙げられる。 R^{13} の炭化水素基は、上記した低級アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基等が挙げられる。具体的には、ヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基は、ベンジル基、ベンジルーエテル基、ベンジルチオエーテル基、ベンジルアミノ基、メチルベンジル基、エチルベンジル基等が挙げられ、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基は、フェニル基、フェニルーエテル基、アニリノ基、フェニルチオエーテル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等が挙げられる。

【0069】置換基 R^{11} および R^{12} は、炭化水素基、水素原子およびハロゲン原子が上記したフラン骨格を有する化合物とのディールスアルダー反応が進行しやすい観点から好ましく、該反応性、入手のしやすさおよびディールスアルダー反応付加部の解離温度等の観点から水素原子が特に好ましい。

【0070】本発明の第1態様においては、上記したマレイミド骨格を2つ以上有するポリマレイミドが必要である。ポリマレイミドに含まれるマレイミド骨格は、前記一般式(2)において、他のマレイミド骨格と結合する置換基Xを有する。マレイミド骨格が2個以上あれば、上記した第1態様のフラン骨格とディールスアルダー反応により三次元架橋できる。このようなマレイミド

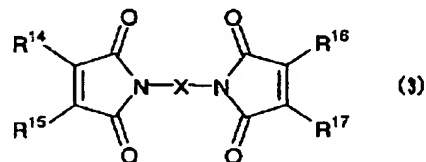
22

骨格を2つ以上有するポリマレイミドは、特に限定されず、例えば、ビスマレイミド、トリマレイミド等が挙げられる。入手のしやすさ等の観点から、ビスマレイミドが好ましく、例えば、下記一般式(3)に示すものを好適に用いることができる。2つ以上有する該マレイミド骨格は、同一であっても、異なってもよい。

【0071】

【化3】

10



(3)

(式中、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、相互に無関係に水素原子、炭化水素基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、Xは、第3表に列記する群から選ばれる基を表し、第3表中、pおよびqは1以上の整数を表す。)

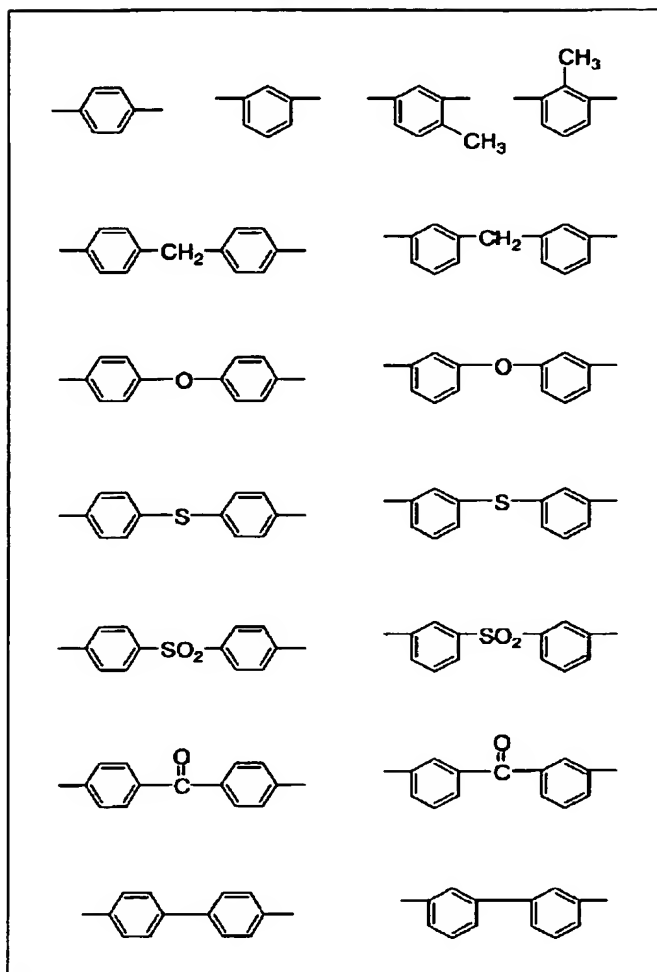
20

炭化水素基およびハロゲン原子は、上記の R^{11} および R^{12} と同様である。置換基 $R^{14} \sim R^{17}$ が、これらの基であればフラン骨格を有する化合物とのディールスアルダー反応が進行しやすい点から好ましく、水素原子またはハロゲン原子の電子吸引性置換基がより好ましく、該反応性および入手のしやすさの点から水素原子が特に好ましい。

【0072】

【表3】

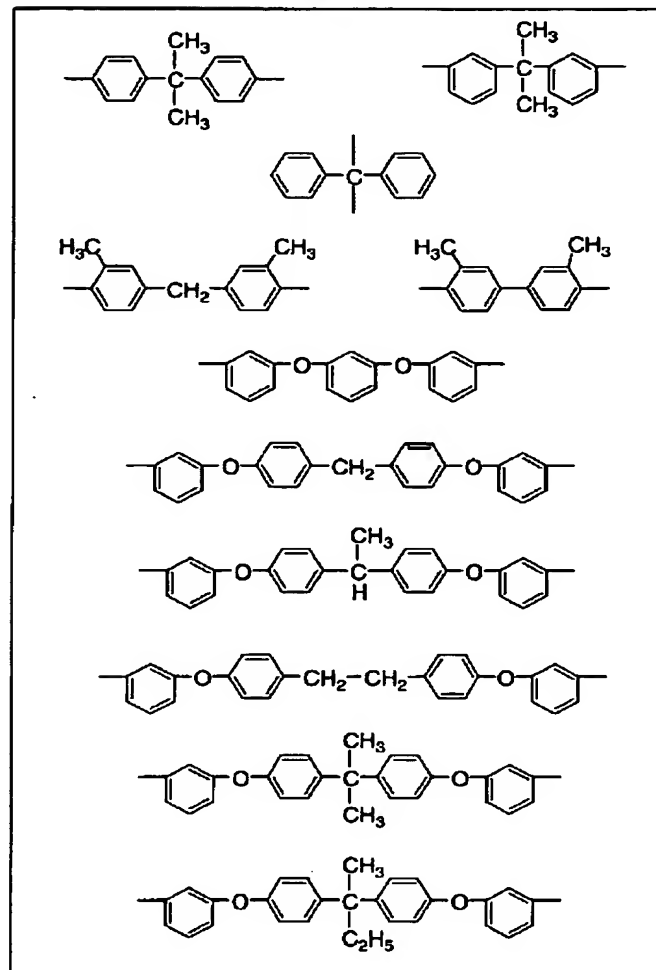
第3表 (その1)



【0073】

【表4】

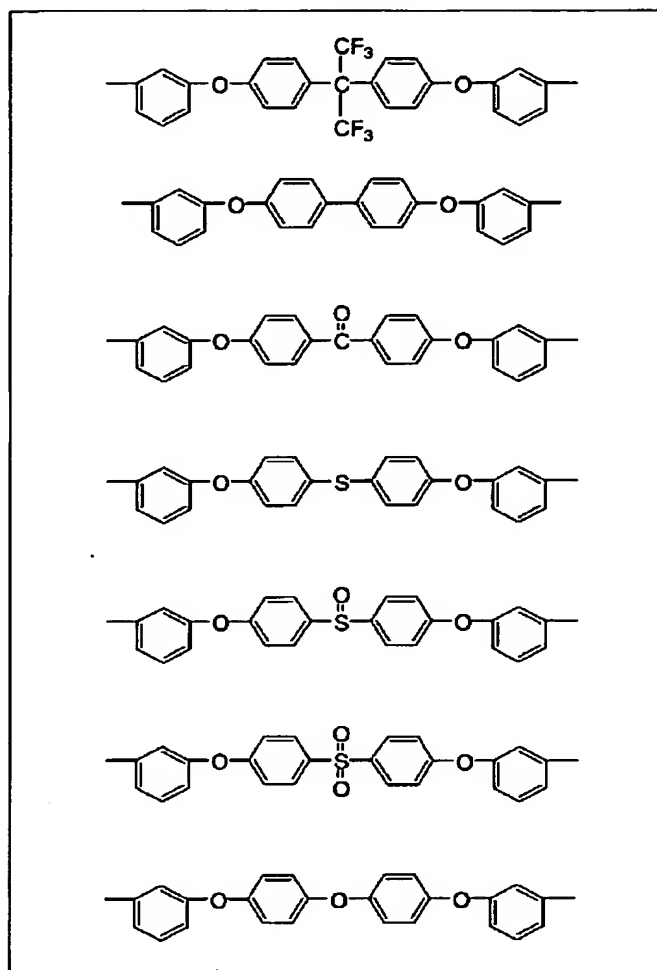
第3表 (その2)



【0074】

【表5】

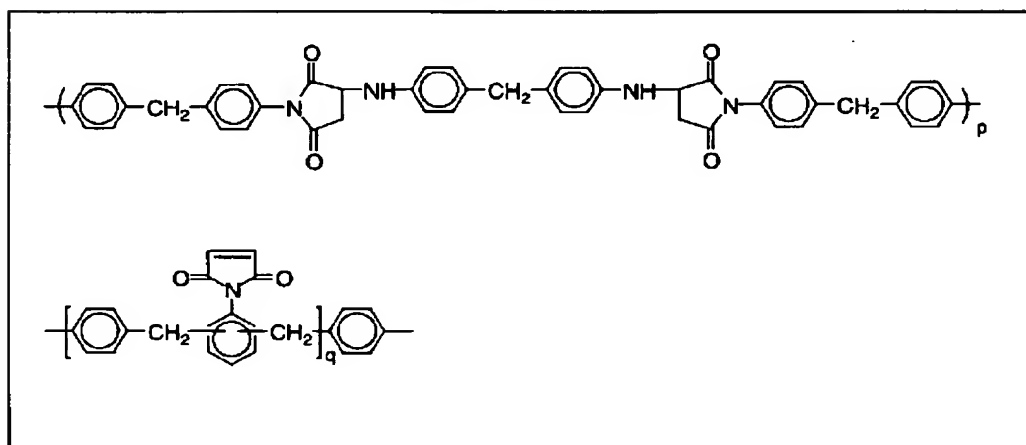
第3表 (その3)



【0075】

* * 【表6】

第3表 (その4)



【0076】なかでも、取扱い性およびディールスアルダー反応付加部の解離温度等の観点からフェニレンビスマレイミド、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタンが特に好適に用いられる。

【0077】本発明の第2 および第3 態様においては、イソシアネート基等の官能基とディールスアルダー反応付加部を分子内に有すれば、該官能基および該ディールスアルダー反応付加部を、それぞれ独立に基礎化合物の

基本骨格に導入してもよく、また、上記のように該ディールスアルダー反応付加部が該官能基と反応し得る置換基を有し、該置換基と該官能基とを反応させて基礎化合物に導入してもよい。ディールスアルダー反応付加部の導入のしやすさ、導入比率の調整のしやすさ等の観点から、該ディールスアルダー反応付加部が該官能基と反応し得る置換基を有し、該置換基と該官能基とを反応させて基礎化合物に導入するのが好ましい。

【0078】この場合のマレイミド骨格を有する化合物としては、前記一般式(2)において、 $R^{11} \sim R^{13}$ の1つは、イソシアネート基等の官能基と反応し得る置換基を有する低級アルキル基、フェニル基またはこれらの置換体等であるのが好ましい。これらの置換基は、前記一般式(2)の $R^{11} \sim R^{13}$ のうちいずれか1つに有すればよく、前記一般式(2)のマレイミド骨格における置換位置は特に限定されず、1位(R^{11})でも3位(R^{11} または R^{12})でもよい。ディールスアルダー反応の立体障害による反応性の低下および入手のしやすさ等の観点から1位(R^{11})が好ましい。

【0079】イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基と反応し得る置換基は、上記した置換基と同様である。このような、官能基と反応し得る置換基を持つマレイミド骨格を有する化合物は、具体的には、ヒドロキシマレイミド、ヒドロキシメチルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド；アミノマレイミド、アミノメチルマレイミド、アミノエチルマレイミド、アミノフェニルマレイミド；メルカプトマレイミド、メルカプトメチルマレイミド、メルカプトエチルマレイミド、メルカプトフェニルマレイミド等が挙げられ、ヒドロキシマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、アミノマレイミド、アミノフェニルマレイミドが好ましい。

【0080】本発明では、熱解離性部位を含有する化合物(低分子化合物、高分子化合物)について説明したが、該熱解離性部位を含有する硬化剤としても、利用することができる。すなわち、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシリル基等を含有するプレポリマーに用いられる硬化剤に、ディールスアルダー反応付加部を導入することにより、イソシアネート基等の官能基による硬化後の分解(解体)が安全(加熱分解時に毒性ガスを発生しない)かつ容易にできる、硬化剤およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供する。この場合は、樹脂成分と架橋結合を形成し、硬化剤として作用する。すなわち、イソシアネート基等の官能基と反応し得る水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、カルボキシル基等を有する化合物に熱解離性部位を導入することにより、イソシアネート基等の官能基が硬化反応した後でも、該硬化剤の熱解離性部位が熱解理することで、硬化物を容易に分解(解体)することができる。

【0081】このような硬化剤としては、一般的に用いられる、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基と反応する基、例えば、水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、カルボキシル基等を有する化合物であれば、特に限定されない。

【0082】具体的には、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を含有する共役ジエン構造とこれらの基を含有するジエノフィル構造とからなる硬化剤等が挙げられ、より具体的には、フルフリルアルコール、フルフリルアミン、フランカルボン酸と；フェノールマレイミド、アニリンマレイミドとのディールスアルダー反応物が挙げられる。このときの樹脂成分は硬化性樹脂であれば特に限定されない。これら反応物の製法は、特に限定されず、市販の化合物を用いて、上記した一般的なディールスアルダー反応条件で行えばよい。

【0083】請求項4に記載の硬化性樹脂組成物は、上記硬化性化合物を含有する。本発明の前記硬化性化合物は、樹脂成分であっても硬化剤成分であってもよい。本発明の組成物の好適例としては以下のものが挙げられる。

【0084】(1)ウレタン系組成物

本発明の硬化性化合物として、その骨格にディールスアルダー反応付加部を導入したウレタン化合物(低分子化合物、高分子化合物)を用いる場合は、湿気のみで硬化できる(一液型硬化性樹脂組成物)が、骨格に該イソシアネート基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基を導入してもよく、また、硬化剤成分として、該イソシアネート基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基を有する、ウレタン系組成物に常用される化合物を含有することもできる。硬化剤成分は1種単独でも2種以上を併用することもできる。また、硬化剤成分として上記した、熱解離性部位を有する硬化剤を用いることができ、さらに、硬化物性の調整等に応じて、熱硬化性樹脂およびそのプレポリマー等を1種以上を含有することもできる。なお、ウレタン化合物のイソシアネート基の一部または全部を、上記のブロック剤でブロックした、ブロック型ウレタン化合物の骨格にディールスアルダー反応付加部を導入した硬化性化合物等についても同様である。ディールスアルダー反応付加部を導入したウレタン化合物は、硬化物の物性、取扱いの容易性の観点で上記したウレタンプレポリマーが好ましい。

【0085】(2)シリコーン系組成物

本発明の硬化性化合物として、その骨格にディールスアルダー反応付加部を導入したシラン化合物(低分子化合物、高分子化合物)を用いる場合は、湿気のみで硬化できる(一液型硬化性樹脂組成物)が、骨格に該アルコキシシリル基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在

性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基を導入してもよく、また、硬化剤成分として、該アルコキシシリル基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基およびカルボキシル基を有する、シリコン系組成物に常用される化合物を含有することもできる。硬化剤成分は1種単独でも2種以上を併用することもできる。また、硬化剤成分として上記した、熱解離性部位を有する硬化剤を用いることができ、さらに、硬化物性の調整等に応じて、熱硬化性樹脂およびそのブレポリマー等を1種以上を含有することもできる。10 ディールスアルダー反応付加部を導入したシラン化合物は、製造容易性、取扱いの容易性の観点で上記した低分子化合物およびブレポリマーが好ましい。

【0086】(3) エポキシ系組成物

本発明の硬化性化合物として、その骨格にディールスアルダー反応付加部を導入したエポキシ化合物(低分子化合物、高分子化合物)を用いる場合は、骨格に該エポキシ基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基および酸無水物基を導入してもよく、また、硬化剤成分として、該エポキシ基と架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基および酸無水物基を有する、エポキシ系組成物に常用される化合物を含有することもできる。硬化剤成分は1種単独でも2種以上を併用することもできる。また、硬化剤成分として上記した、熱解離性部位を有する硬化剤を用いることができ、さらに、硬化物性の調整等に応じて、熱硬化性樹脂およびそのブレポリマー等を1種以上を含有することもできる。なお、一液型硬化性樹脂組成物として用いる場合は、一般に用いられる潜在性の基または硬化剤成分を用いる。骨格にディールスアルダー反応付加部を導入したエポキシ化合物は、硬化物の物性、取扱いの容易性の観点で上記したエポキシ樹脂およびエポキシブレポリマー(オリゴマーを含む)が好ましい。

【0087】(4) 混合系組成物

「混合系」とは、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基およびエポキシ基からなる群より選択される異種官能基を分子内に2つ以上有する硬化性化合物をいう。本発明の硬化性化合物として、骨格にディールスアルダー反応付加部を導入した混合系化合物(低分子化合物、高分子化合物)を用いる場合は、湿気のみで硬化できても、上記組成物と同様に骨格に上記官能基のいずれかと架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基および酸無水物基を導入してもよく、また、硬化剤成分として、上記官能基のいずれかと架橋を形成しうる水酸基、アミノ基、潜在性アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基および酸無水物基を有する、該組成物に常用される化合物を含有することもできる。硬化剤成分は1種単独でも2種以上を併用することもできる。また、硬

化剤成分として上記した、熱解離性部位を有する硬化剤を用いることができ、さらに、硬化物性の調整等に応じて、熱硬化性樹脂およびそのブレポリマー等を1種以上を含有することもできる。なお、一液型硬化性樹脂組成物として用いる場合は、一般に用いられる潜在性の基または硬化剤成分を用いる。また「混合系組成物」とは、上記2種以上の官能基を含む硬化性化合物を含有する組成物のほか、上記の硬化性化合物の2種以上を含有する組成物をいう。例えば、ウレタン系硬化性化合物を2種以上含有する組成物、ウレタン系硬化性化合物とエポキシ系硬化性化合物を含有する組成物が挙げられる。好ましくは、上記した変性ブレポリマー等が挙げられる。

【0088】本発明の硬化性樹脂組成物では、該組成物に含有する硬化剤は、硬化性化合物100質量部に対して、1~100質量部であり、好ましくは、10~50質量部、特に好ましくは、20~40質量部である。100質量部超では、硬化剤が多すぎて架橋密度が高くなり硬化物が硬くてもろくなる場合があり、1質量部未満では、主剤が多いため架橋密度が下がり硬化物が軟らかくなりすぎる場合または硬化剤が少なく架橋できず硬化しない場合がある。また、熱解離性部位を有する硬化剤を用いる場合、その含量は硬化性化合物100質量部に対して、1~200質量部であり、好ましくは、10~100質量部、特に好ましくは、20~60質量部である。200質量部超では、硬化剤が多すぎて架橋密度が高くなり硬化物が硬くてもろくなる場合があり、1質量部未満では、熱解離性部位が少なく熱解離しない場合または熱解離しても硬化物の分解ができない場合がある。

【0089】本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で本発明の化合物以外のポリマーを1種または2種以上を含有することができ、必要に応じて、さらに、可塑剤、充填剤、触媒、溶剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、難燃剤、補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、揺変性付与剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤等の配合剤等を含有することもできる。これらの配合剤等は、通常用いられるものを用いることができる。

【0090】本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、窒素ガスを封入した混練機に、樹脂成分、硬化剤成分、必要に応じて上記配合剤等を加え、各成分を常圧下で十分に混練し、均一に分散させて製造する。得られた硬化性樹脂組成物は、そのまま液状で使用するか、または、容器に注入後、冷却密閉して保存することもできる。

【0091】このようにして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、イソシアネート基等の硬化反応に起因する架橋反応により硬化した後に、比較的低温でディールスアルダー反応付加部が解離することができ、しかも該温度未満では硬化物は安定であるため、自動車または土木建築分野の接着剤、シーリング剤、シーラント等に好適

に用いることができ、本発明の組成物を用いて接着させた部材同士は、容易に解体することができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、液体で被着体等に塗布でき実用性が高い。

【0092】本発明の硬化性樹脂組成物は、ディールスアルダー反応により形成されるディールスアルダー反応付加部を導入することにより、イソシアネート基等の官能基による硬化後の分解（解体）が安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易にできる。また、前記ディールスアルダー反応付加部を特定の比率で導入することにより、硬化物の架橋強度が強くまた分解温度が低く（硬化物性に優れた）、実用性が高い。さらに、前記ディールスアルダー反応付加部の導入比率を調整することにより、用途等に応じた物性（性能）を有する。

【0093】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。本発明の硬化性化合物として、各種プレポリマーおよび化合物を以下の方法で合成し、各種試験をした。

【0094】フルフリルアルコールは関東化学株式会社製試薬、ジフェニルメタンビスマレイミドは東京化成株式会社製試薬を用いた。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は旭電化工業株式会社製（EP-4100E、エポキシ当量190）、m-キシリレンジアミンは関東化学株式会社製試薬、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランは、日本ユニカー株式会社製（Y-5187）、イソシアネート基の滴定に用いたジブチルアミンは、東京化成株式会社製試薬を用いた。

【0095】ウレタンプレポリマーは、ポリプロピレントリオール（分子量5000）100g、ポリプロピレンジオール（分子量3000）100g、可塑剤としてジイソニルアジベート（DINA）56.3gを反応容器に入れ、110℃で12時間減圧脱水した後、50℃に冷却し、ここにMDI25.3gを攪拌しながら添加し、80℃で36時間反応させてなる、NCO%1.2258のウレタンプレポリマーを用いた。

【0096】＜ディールスアルダー反応付加部の導入＞
1）前記のウレタンプレポリマー32.88g（イソシアネート基含有量9.595mmol）にフルフリルアルコール0.2569g（2.618mmol、イソシアネート基に対して0.2729当量）を加え、室温で12時間攪拌してフラン変性ウレタンプレポリマーを得た。ここで、フラン変性ウレタンプレポリマーのイソシアネート基をジブチルアミンで定法に従い逆滴定法により定量した。その結果イソシアネート基の含有量は、ウレタンプレポリマーに対して0.653質量%であり、イソシアネート基の46モル%が反応した（水分と反応したイソシアネート基を含む。以下同じ。）。このフラン変性ウレタンプレポリマーに、ジフェニルメタンビス

マレイミド0.4695g（1.310mmol、フルフリルアルコールに対して0.5当量）を加え、160℃で2時間加熱攪拌してディールスアルダー反応させ、DAウレタンプレポリマー1（第4表において「DAU-1」とする）を得た。

【0097】2）前記のウレタンプレポリマー39.21g（イソシアネート基含有量11.38mmol）にフルフリルアルコール0.5743g（5.840mmol、イソシアネート基に対して0.5131当量）を加え、室温で12時間攪拌してフラン変性ウレタンプレポリマーを得た。ここで、フラン変性ウレタンプレポリマーのイソシアネート基をジブチルアミンで定法に従い逆滴定法により定量した。その結果イソシアネート基の含有量は、ウレタンプレポリマーに対して0.391質量%であり、イソシアネート基の67モル%が反応した。このフラン変性ウレタンプレポリマーに、ジフェニルメタンビスマレイミド1.0473g（2.922mmol、フルフリルアルコールに対して0.5当量）を加え、160℃で2時間加熱攪拌してディールスアルダー反応させ、DAウレタンプレポリマー2（第4表において「DAU-2」とする）を得た。

【0098】3）前記のウレタンプレポリマー35.32g（イソシアネート基含有量10.30mmol）にフルフリルアルコール0.7638g（7.780mmol、イソシアネート基に対して0.7553当量）を加え、室温で12時間攪拌してフラン変性ウレタンプレポリマーを得た。ここで、フラン変性ウレタンプレポリマーのイソシアネート基をジブチルアミンで定法に従い逆滴定法により定量した。その結果イソシアネート基の含有量は、ウレタンプレポリマーに対して0.080質量%であり、イソシアネート基の93モル%が反応した。このフラン変性ウレタンプレポリマーに、ジフェニルメタンビスマレイミド1.401g（3.913mmol、フルフリルアルコールに対して0.5当量）を加え、190℃で2時間加熱攪拌してディールスアルダー反応させ、DAウレタンプレポリマー3（第4表において「DAU-3」とする）を得た。

【0099】4）フルフリルアルコール7.57g（77.2mmol、マレイミド骨格に対して2当量）とジフェニルメタンビスマレイミド6.92g（19.3mmol）をTHF100mlに加え、室温で24時間攪拌してディールスアルダー反応させた。THFおよび未反応のフルフリルアルコールを留去して付加体を得た。つぎに、この付加体1.50g（イソシアネート基に対して0.5当量）をウレタンプレポリマー35.32g（イソシアネート基含有量10.85mmol）に加えて、190℃で2時間反応させ、DAウレタンプレポリマー4（第4表において「DAU-4」とする）を得た。ここで、DAウレタンプレポリマー4のイソシアネート基をジブチルアミンで定法に従い逆滴定法により定

量した。その結果イソシアネート基の含有量は、ウレタンブレポリマーに対して0.755%であり、イソシアネート基の61モル%が反応した。

【0100】5) 前記4)と同様にして付加体を得た。つぎに、この付加体138.6g(0.5mmol)をビスフェノールA型エポキシ樹脂190.0g(1.000mol)に加えて、120℃で5時間反応させ、DAエポキシポリマー(第4表において「DAE」とする)を得た。エポキシ基の50モル%が反応した。

【0101】6) 前記4)と同様にして付加体を得た。つぎに、この付加体138.6g(0.5mmol)をγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン205.3g(1.000mol)に加えて、室温で5時間反応させ、DAアルコキシシラン(第4表において「DAS」とする)を得た。イソシアネート基の100モル%が完全に反応した(ディールスアルダー反応付加部の導入率は50%である)。

【0102】7) 前記のウレタンブレポリマー34.07g(イソシアネート基含有量9.943mmol)にフルフリルアルコール1.005g(10.20mmol、イソシアネート基に対して1.0258当量)を加え、室温で12時間攪拌してフラン変性ウレタンブレポリマーを得た。ここで、フラン変性ウレタンブレポリマーのイソシアネート基をジブチルアミンで定法に従い逆滴定法により定量した。その結果イソシアネート基の含有量は、ウレタンブレポリマーに対して0%であり、イソシアネート基の100モル%が完全に反応した。このフラン変性ウレタンブレポリマーに、ジフェニルメタンビスマレイミド1.401(3.913mmol、フルフリルアルコールに対して0.38当量)を加え、190℃で2時間加熱攪拌してディールスアルダー反応させ、DAウレタンブレポリマー5(第4表において「DAU-5」とする)を得た。

【0103】<硬化方法>

1) ウレタン系組成物(実施例1~4および比較例1、2)

実施例1~4および比較例1: 各DAウレタンブレポリマーを、23℃、湿度70%で24時間空气中に放置し湿気硬化させた。

比較例2: 前記の製造したウレタンブレポリマー(第4表において「UP」とする)を、23℃、湿度70%で24時間空气中に放置し湿気硬化させた。

【0104】11) エポキシ系組成物(実施例5および比較例3)

実施例5: DAエポキシポリマー(DAE)を、硬化剤としてm-キシリレンジアミン17g(0.5mol)を用い、室温(23℃)下24時間で硬化させた。

比較例3: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(第4表において「BPA」とする)190.0g(1.0mol)を、硬化剤としてm-キシリレンジアミン34g

(1.0mol)を用い、室温(23℃)下24時間で硬化させた。

【0105】111) シリコン系組成物(実施例6および比較例4)

実施例6: DAアルコキシシラン(DAS)は、23℃、湿度70%で24時間で湿気硬化させた。

比較例4: γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン(第4表において「IPS」とする)100gを、23℃、湿度70%で24時間空气中に放置し湿気硬化させた。

【0106】第4表において、「ディールスアルダー反応付加部の導入率」とあるのは、ウレタン系組成物(実施例1~4、比較例1および2)では、ディールスアルダー反応付加部を、各ウレタンブレポリマーのイソシアネート基に対して加えた割合(モル%)であり、水分により反応したイソシアネート基の割合は含まない。エポキシ系組成物(実施例5および比較例3)では、ディールスアルダー反応付加部を、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して加えた割合(モル%)である。シリコン系組成物(実施例6および比較例4)では、導入したディールスアルダー反応付加部とアルコキシシリル基の和(モル)に対する導入したディールスアルダー反応付加部の水酸基の量(モル)の割合(モル%)である。

【0107】<硬化物の表面状態>各硬化物の表面状態を目視で確認し評価した。その結果を第4表に示した。第4表中、表面タックが確認できなかった場合を

「◎」、ほとんど確認できなかった場合を「○」、少しだけ確認できた場合(粘着性を感じる程度で実用レベルではまったく問題ない場合)を「△」、確認できた場合を「×」で表した。

【0108】<軟化温度および熱解離性試験>各組成物を前記条件で十分硬化させて得られた硬化物(シート)を、20℃間隔で各温度15分間加熱し、軟化または液状化した温度を測定した。その結果を第4表に示した。また、この温度における軟化状態がよく、接着等された部材の解体が安全かつ容易にできる場合を「◎」、該部材の解体ができる場合を「○」、該部材の解体ができない場合を「×」とした。

【0109】<ガス発生試験>前記の軟化温度測定において、各組成物の軟化時にガスの発生があるか確認した。その結果を第4表に示した。

【0110】<接着性試験>得られた各組成物を冷却して2mm厚のシート状に成形し、該シートを被接着体(ガラス)に圧着させ、前記の各方法により硬化させサンプルとした。ガラスに対する接着性は、剥離試験にて評価した。試験方法は、前述の方法にて接着した試験サンプルにおいて、接着界面に沿って30~50mm程の切り込みを入れた。このサンプルを、万力等で固定し、硬化物の端部をベンチ等で破断しない程度に90度以上の角度で強く引っ張りながら、ナイフで約60度の角度

で素早く切り込みを入れた。このとき、ナイフでの切り込みは被着体（ガラス）表面まで達するようにした。切り込みの間隔を3～5mm程度とし、この作業を10回以上繰り返した。切り込みを入れた硬化物の状態によって、界面剥離した場合をAFで表し、薄層凝集破壊した*

第4表

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
硬化性化合物	DAU-1	DAU-2	DAU-3	DAU-4	DAE	DAS	DAU-5	UP	BPA	IPS
7-oxaspiro[5.5]undec-2-en-2-yl-付加部導入率 (mol%)	27	51	76	50	50	50	100	0	0	0
硬化後のタック	◎	○	△	○	◎	◎	×	◎	◎	◎
軟化温度 (°C)	200	160	120	160	160	160	40	>200	>200	>200
ガス発生	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
接着性	CF	CF	CF	CF	CF	CF	TCF	CF	CF	CF
熱解離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×

【0112】

【発明の効果】本発明によれば、ディールスアルダー反応により形成されるディールスアルダー反応付加部を導入することで、硬化後の分解（解体）が安全（加熱分解時に毒性ガスを発生しない）かつ容易にできる、硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供できる。また、前記ディールスアルダー反応付加部を特定の比率で導入することで、硬化物の架橋強度が強くまた分解温度が低く（硬化物性に優れた）、実用性の高い硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供できる。さらに、前記ディールスアルダー反応付加部の導入※

*場合をTCFで表し、凝集破壊した場合をCFで表した。その結果を第4表に示した。

【0111】

【表7】

※比率を調整することで、用途等に応じた物性（性能）を有する硬化性化合物およびそれを含む硬化性樹脂組成物を提供できる。

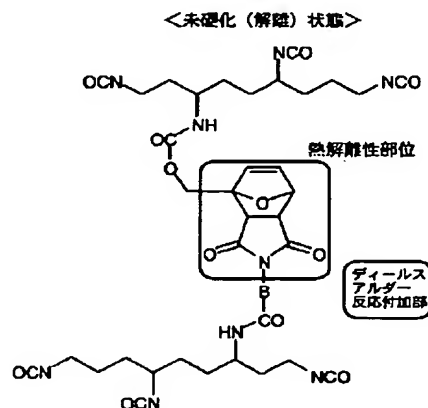
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の硬化性化合物（未硬化状態）の一例を示す図である。

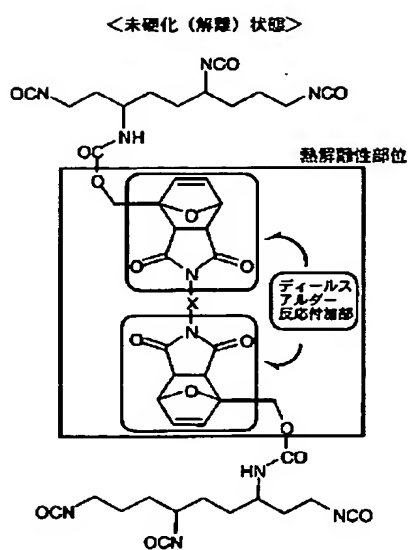
【図2】 本発明の硬化性化合物（未硬化状態）の他の一例を示す図である。

【図3】 本発明の硬化性化合物の架橋、脱架橋（熱解離）反応を示す概念図である。

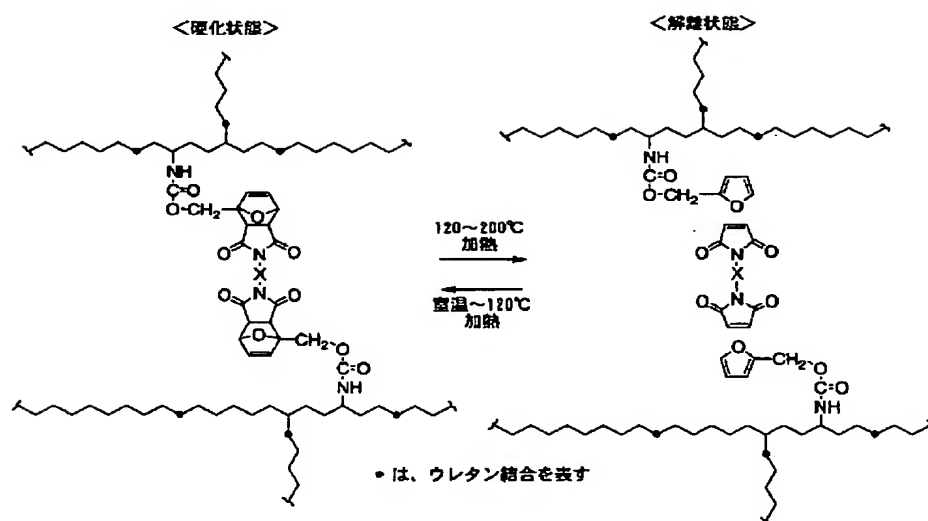
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C050 AA03 BB04 CC16 DD07 EE01
FF02 GG03 HH01
4J034 CE01 HA01 HA02 HA06 HB06
HC11 HC32 HC37 JA01 JA42
QB19 RA07 RA08
4J035 CA03M CA22M FB01 GA01
GB01 HA01 LA05 LB01 LB02
LB03 LB20
4J036 AA01 CA28 CB22 JA01 JA06
JA15